

文章编号: 1001- 5167(2010)02-0093-07

稀土离子掺杂 TiO_2 -20wt% SnO_2 薄膜 湿敏性能研究*

刘红伟¹, 史志铭^{1,2}, 李红霞¹

(1. 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051;

2. 内蒙古新材料工程技术研究中心, 呼和浩特 010051)

摘要: 本试验采用溶胶-凝胶工艺在印有电极的石英玻璃表面, 通过浸渍-提拉法制备稀土离子掺杂的 TiO_2 -20wt% SnO_2 复合薄膜。研究当测试频率为 0.01 kHz 时, 烧结温度和稀土掺杂量对薄膜湿敏性能的影响。试验结果表明: 在 400 和 500 下烧结的薄膜的湿敏性能要优于在 600 和 700 下烧结的薄膜的湿敏性能; 掺杂稀土离子的薄膜的感湿性能得到了改善, 固有阻值降低; 400 下烧结的 0.5wt% La_2O_3 掺杂的薄膜在 45~95RH% 湿度范围内阻抗值下降两个数量级; 500 下烧结的 0.2wt% CeO_2 掺杂的薄膜在 25~95RH% 湿度范围内阻抗值下降两个数量级。

关键词: 二氧化钛; 薄膜; 稀土; 湿敏性能; 离子掺杂

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

0 引言

近年来, TiO_2 基陶瓷的湿敏性能受到广泛关注^[1], 不少研究者制备了 TiO_2 基薄膜, 并对其感湿性能进行了研究。纯 TiO_2 湿敏薄膜在低湿度下阻抗值较大, 湿度灵敏度较低, 利用离子掺杂改性和探索氧化钛基复合新材料, 成为解决纯 TiO_2 湿敏薄膜在低湿度下高阻抗和湿度灵敏度低的主要措施。

SnO_2 是一种应用很广的半导体材料, 在敏感器件研究方面引起了学者的兴趣^[2-3]。Racheva 和 Critchlow^[4] 利用溶胶-凝胶法制备出了 SnO_2 薄膜, 发现在 32~93RH% 内电阻约有 2 个数量级的变化。Tai^[5,6] 利用溶胶-凝胶法通过旋转喷涂在氧化铝基片上制备出了 TiO_2 - SnO_2 薄膜型湿敏元件, 发现湿敏元件在 30~90RH% 湿度范围内阻抗值约有 3 个数量级的变化。

稀土离子具有非常活泼的物理、化学性能, 近年在作为陶瓷添加剂方面得到广泛应用。Shi 等人^[7] 通过溶胶-凝胶法合成了 Ce^{4+} 掺杂的 TiO_2 凝胶, 发现 Ce^{4+} 抑制了 TiO_2 从锐钛矿向金红石的转变, 锐钛矿晶体的尺度显著降低。Shimizu 等人^[8] 利用相分离技术和热溶浸技术制备了 TiO_2 - La_2O_3 多孔玻璃陶瓷厚膜, 发现在 20~80% RH 的湿度范围内, 电阻-湿度呈现良好的线性关系。Stambolova 等人^[9] 利用喷雾热解法制备了 La^{3+} 掺杂的 SnO_2 薄膜, 发现掺杂 La^{3+} 的薄膜的气体敏感性得到了改善, 响应时间由原来的 20 秒变为 10 秒。

溶胶-凝胶法是制备功能陶瓷及其薄膜的一种重要的方法, 该过程易于控制, 制品纯度高、均匀性

* 收稿日期: 2009-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (50562003)

作者简介: 刘红伟(1980~), 材料科学与工程学院硕士研究生

通讯联系人: 史志铭, Email: shizm@imut.edu.cn

好. 本文采用溶胶-凝胶法/浸渍-提拉法制备稀土离子掺杂的 TiO_2-SnO_2 复合薄膜, 研究在 0.01 kHz 的测试频率下, 烧结温度和稀土掺杂量对薄膜湿敏性能的影响

1 试验过程

1.1 湿敏薄膜的制备

试验所用的试剂有钛酸四丁酯、无水乙醇、二水氯化亚锡、盐酸、碳酸镧和六水硝酸亚铈。稀土离子掺杂的 $TiO_2-20\text{wt}\% SnO_2$ 溶胶的制备步骤如下:

按掺杂比例称取碳酸镧, 装在烧杯1中, 向烧杯1中滴加4滴硝酸; 按掺杂比例称取六水硝酸亚铈, 装在烧杯2中; 向烧杯1、2中各自加入40 mL 无水乙醇, 放在磁力搅拌器上开始搅拌; 量取15 mL 钛酸四丁酯2份, 分别缓慢倒入烧杯1、2中, 继续搅拌; 按掺杂20% wt 的比例称取二水氯化亚锡(1.3177 g), 将其溶于20 mL 无水乙醇, 加热搅拌, 同时滴加0.6 mL 蒸馏水和1.25 mL 浓 HCl, 得到2份澄清的氯化亚锡醇溶液; 将氯化亚锡醇溶液缓慢加入到烧杯1、2中, 搅拌获得淡黄色的混合溶胶; 将混合溶胶在空气中静止72 h, 便得到稀土离子掺杂的 $TiO_2-20\text{wt}\% SnO_2$ 溶胶

运用丝网印刷技术在石英玻璃表面印刷梳状银电极, 然后在 700°C 下烧结2 h, 即得到试验所用的电极基板。利用浸渍-提拉法, 以 $3\text{ cm}/\text{min}$ 的提拉速度, 将配制好的混合溶胶涂敷在已制备出的电极基板上, 再在不同温度下烧结2 h, 即可得到一系列湿敏薄膜。表1给出了试样的公称成分设计表

表1 试样公称成分设计表, wt%

Table 1 The compositions of samples, wt%

试样号	TiO_2	SnO_2	La_2O_3	CeO_2
T	100	0	0	0
Q 2La	80	20	0.2	0
Q 5La	80	20	0.5	0
Q 8La	80	20	0.8	0
Q 2Ce	80	20	0	0.2
Q 5Ce	80	20	0	0.5
Q 8Ce	80	20	0	0.8

1.2 湿敏薄膜的测量

湿敏薄膜的测量装置主要由空气压缩机提供压缩空气, 分为两个支路, 一路通过硅胶干燥剂, 另一路通过蒸馏水瓶, 分别得到干、湿两种空气。一起通入装有湿敏元件的湿度瓶中。通过调节干、湿空气流量控制阀, 并采用数字式温湿度测量仪(485-2型, 美国Dwyer公司)进行湿度的标定, 可得到不同的湿度环境

室温下利用该装置在 $5\% \sim 95\% \text{ RH}$ 内提供十个不同的湿度, 使用LCR 测量仪(ZL5型, 中国浩顺科技有限公司)对处于不同湿度下湿敏元件感湿特征量进行测量, 测试频率为 0.01 kHz , 施加电压为1 V。

1.3 薄膜表面形貌分析

为进一步探讨薄膜的表面形貌对薄膜湿敏性能的影响, 试验利用 CSPM 4000型扫描探针原子力显微镜(AFM, 中国科学院化学研究所本原纳米仪器有限公司)对薄膜表面形貌进行测试

2 试验结果

2.1 稀土镧离子的掺杂量及烧结温度对薄膜湿敏性能的影响

图1是在 0.01 kHz 的测试频率下, 稀土镧离子掺杂的薄膜的阻抗与湿度的关系。从图1中可以看出:

稀土镧离子掺杂后,在整个湿度范围内所有薄膜的阻抗值都比纯氧化钛薄膜的阻抗值小;随着湿度的升高,薄膜阻抗值呈现出降低的变化趋势;稀土镧离子掺杂后薄膜的湿敏性能优于纯氧化钛薄膜的湿敏性能;不同烧结温度所制作的湿敏薄膜在性能上有着较大的差异,较高烧结温度和较高稀土镧离子含量的薄膜湿敏性能变差;0.5wt% La_2O_3 掺杂400℃ 烧结的薄膜湿敏性能最好,在45~95RH% 湿度范围内阻抗值下降两个数量级

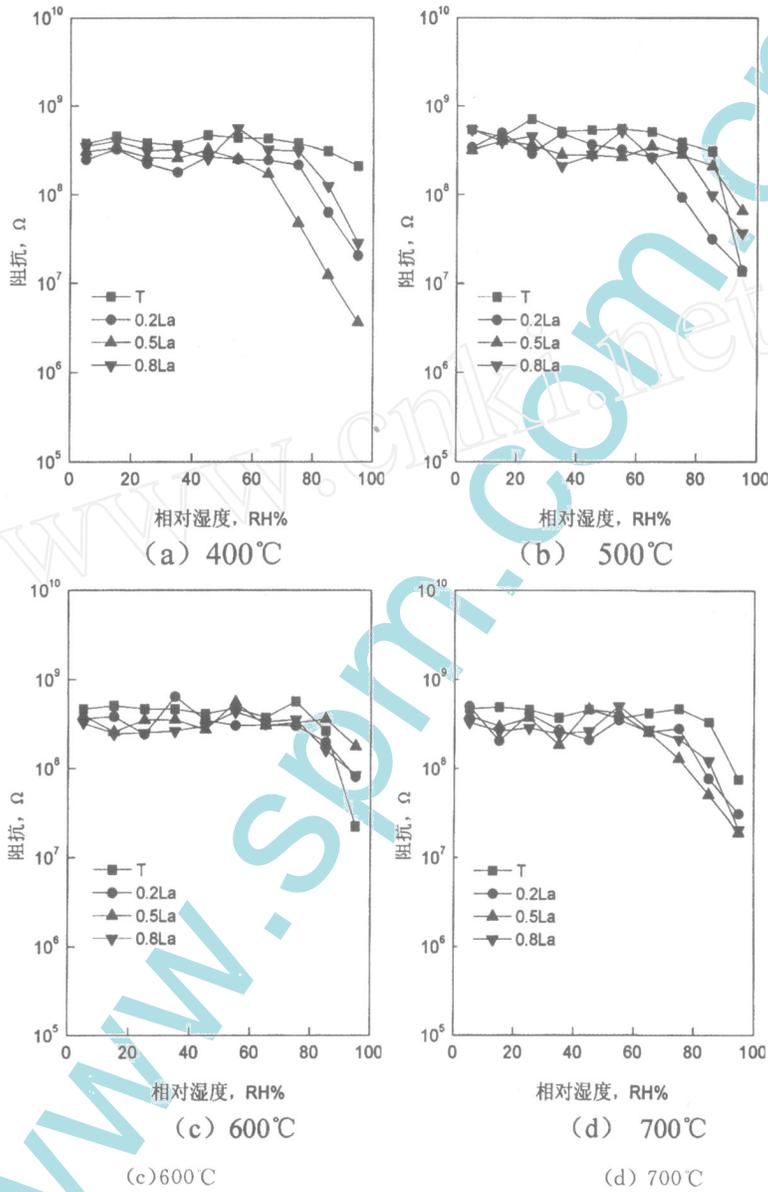


图1 不同烧结温度下, La^{3+} 掺杂的 $TiO_2-20wt\% SnO_2$ 薄膜的阻抗与湿度, 0.01 kHz

Fig 1 Variations of impedance of La^{3+} doping $TiO_2-20wt\% SnO_2$ films sintered at different temperatures with humidity measured at frequency of 0.01 kHz

2.2 稀土镧离子的掺杂量及烧结温度对薄膜湿敏性能的影响

图2是在0.01 kHz 的测试频率下,稀土镧离子掺杂的薄膜的阻抗与湿度的关系。从图2中可以看出:稀土镧离子掺杂后,薄膜的湿敏性能得到了改善;所有薄膜阻抗值都随着湿度的升高呈现出降低的变化趋势;较高温度的薄膜湿敏性能变差;在500℃ 烧结的薄膜湿敏性能较好,其中0.2wt% CeO_2 掺杂的薄膜湿敏性能最好,在25~95RH% 湿度范围内阻抗值下降了两个数量级;其它温度烧结的薄膜的湿敏性能较差

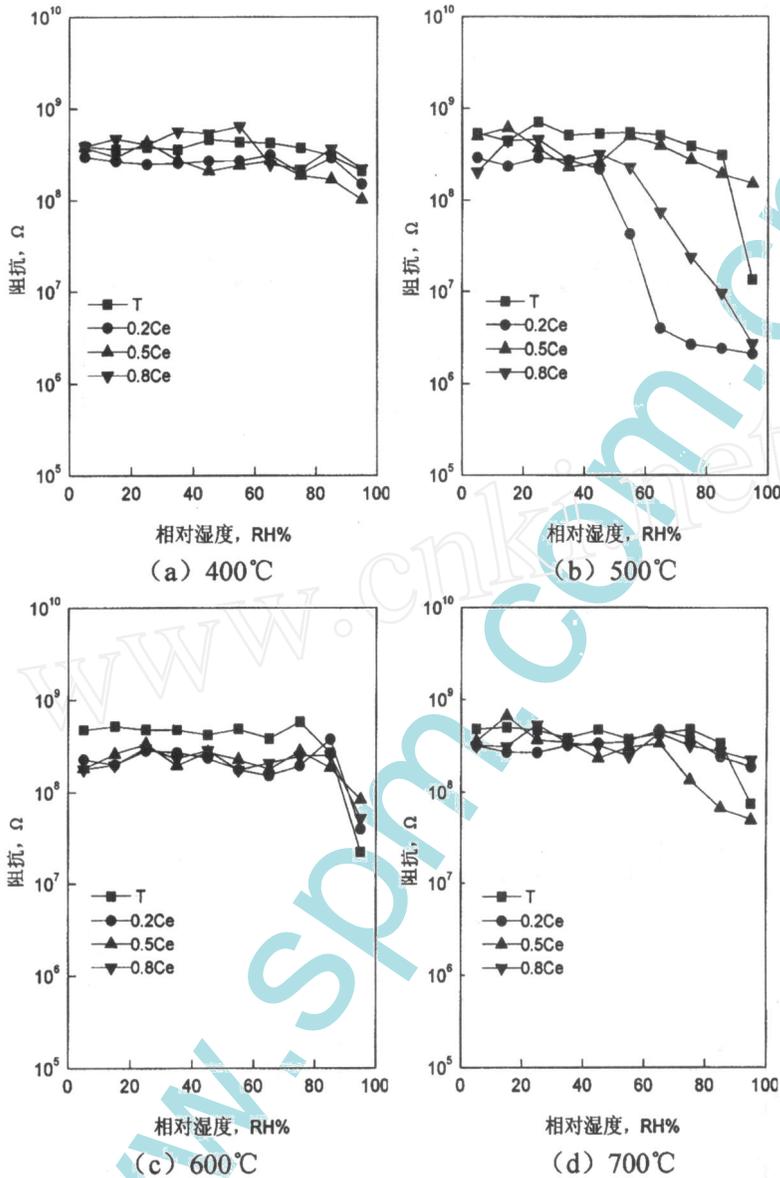


图2 不同烧结温度下, Ce^{4+} 掺杂的 TiO_2 -20wt% SnO_2 薄膜的阻抗与湿度, 0.01 kHz

Fig. 2 Variations of impedance of Ce^{4+} doping TiO_2 -20wt% SnO_2 films sintered at different temperatures with humidity measured at frequency of 0.01 kHz

2.3 薄膜的表面形貌

图3是利用AFM扫描后,得到的薄膜三维表面形貌图。图3(a)、(b)分别为0.5wt% La_2O_3 掺杂的薄膜在400和600℃烧结的表面形貌图,图3(c)、(d)分别为0.5wt% CeO_2 掺杂的薄膜在400和600℃烧结的表面形貌图,图3(e)、(f)分别为400℃烧结的0.2wt% CeO_2 掺杂的薄膜和0.8wt% CeO_2 掺杂的薄膜表面形貌图。

从图3(a)、(b)和(c)、(d)中可以看出,较高烧结温度下,薄膜的表面粗糙度降低,随着烧结温度的升高,薄膜表面粗糙度降低。从图3(a)和(c)可以看出,稀土铈离子掺杂后,晶粒生长较均匀。从图3(b)和(d)可以看出,0.5wt% CeO_2 掺杂的薄膜粒径要大于0.5wt% La_2O_3 掺杂的薄膜。从图3(e)、(f)可以看出,随着稀土铈离子含量的增加,薄膜的晶粒度逐渐变小。图3(f)中的大颗粒可能是由于溶胶中颗粒团聚造成的。

运用图像后处理软件 (Imager 4.60) 对 $400^\circ C$ 烧结的稀土铈离子掺杂试样的表面粗糙度进行分析, 分析结果如表2所示. 从表2中可以看出, 随着稀土铈离子含量的增加, 薄膜的表面粗糙度逐渐减少.

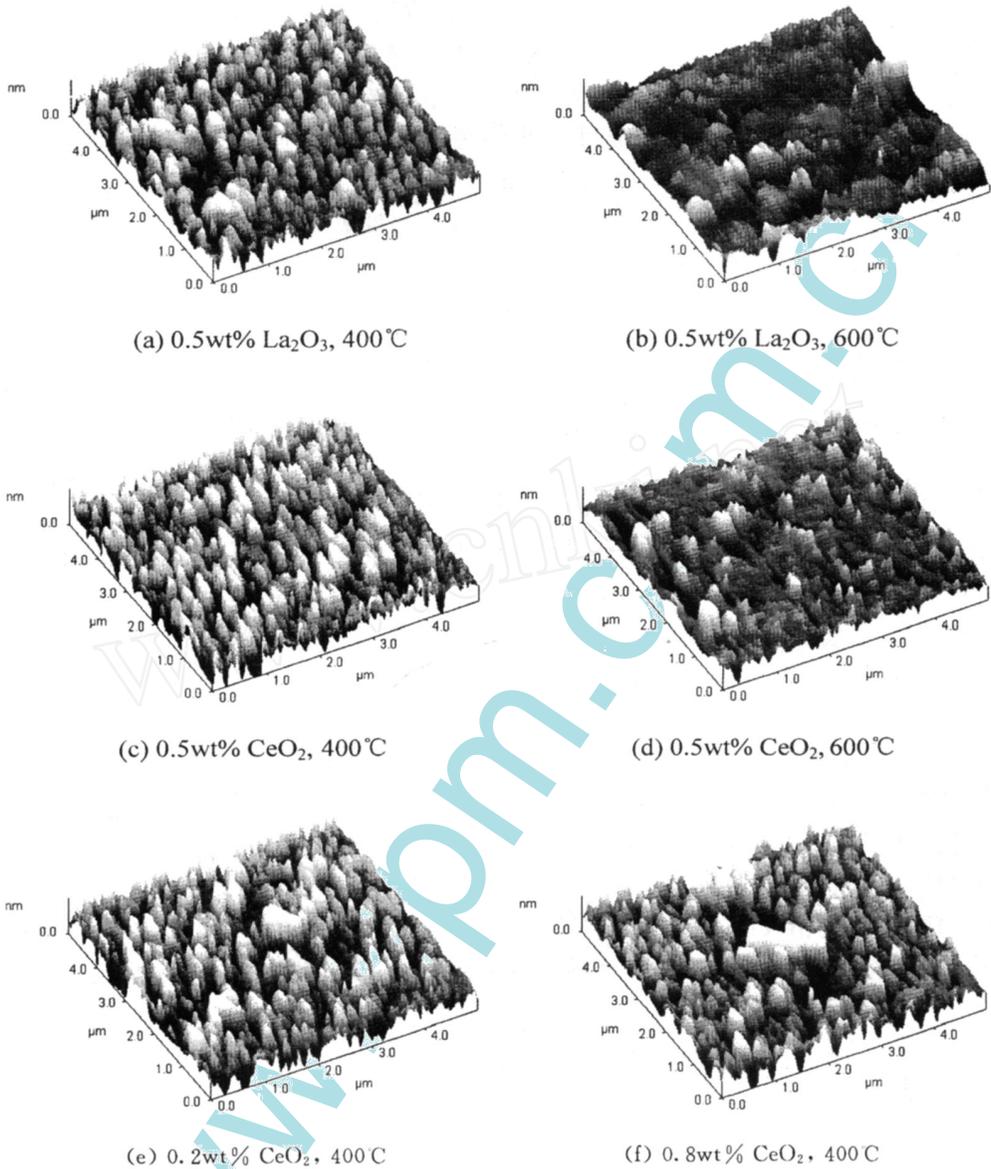


图3 薄膜表面的三维AFM扫描形貌

Fig. 3 3D AFM images of film s

2.4 机理分析

湿敏薄膜对湿度的敏感性主要体现在薄膜表面对环境水分子的吸附和电离程度, 以及离子在薄膜上的运动情况^[10, 11]. 随着湿度的增大, 由于吸附在薄膜表面上的水分子数量增多使电荷数增多, 从而薄膜表面电导率增大^[12], 因此, 随着湿度的增加薄膜阻抗值呈现出降低的变化趋势.

薄膜对水分子的吸附和电离与薄膜的相组成、晶粒尺寸和表面形貌有很大的关系.^[1] 薄膜表面形貌主要体现在表面粗糙度, 增加薄膜表面粗糙度有利于水分子的吸附. 晶界可以提高湿敏性能, 因为它引进了许多晶体缺陷, 提高了电离的水分子的数量, 减小晶粒度也是通过增加晶界来提高湿度的敏感性.

表2 不同薄膜的表面粗糙度, 400

Table 2 Roughness average of different film s, 400

试样	表面粗糙度/nm
0.2Ce	0.579
0.5Ce	0.557
0.8Ce	0.519

如果掺杂离子聚集到晶界,形成偏聚则会抑制水分子的吸附和电离,薄膜的湿敏性能则会变差

Shi 等人^[14]对不同烧结温度下 $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 掺杂 TiO_2 -20wt% SnO_2 溶胶的相组成和晶粒尺寸的变化做过详细的阐述。结果发现,在 400℃ 烧结并保温 2 h 时,所有的试样均是由锐钛矿和二氧化锡组成,在 500℃ 和 600℃ 烧结并保温 2 h 时,均是由锐钛矿相、少量的金红石相和 SnO_2 相组成,然而,在 600℃ 烧结时,锐钛矿相含量下降,金红石相和 SnO_2 相含量增加。此外,随着烧结温度的升高,金红石相的相对含量增大,锐钛型和金红石的晶粒变大,而随着 $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 含量的增加,锐钛型和金红石的晶粒会急剧的减小。 La^{3+} 掺杂和 Ce^{4+} 掺杂对凝胶的相组成和晶粒度的影响十分相似。同时发现,对溶胶向锐钛矿的转变, Ce^{4+} 的抑制作用要比 La^{3+} 强。

由于 La^{3+} 、 Ce^{4+} 有较大的离子半径和较弱的离子电场强度使得它们只能附着在溶胶薄膜的缝隙,随着烧结温度的升高,溶胶中有机物的挥发以及锐钛矿晶粒生成和长大,稀土元素只能从溶胶中析出并附着在锐钛矿晶粒周围^[14],聚集在晶界,包覆了有湿敏性能的锐钛矿和金红石,导致薄膜湿敏性能下降。此外,锐钛矿比金红石的湿度敏感性好^[15]。

掺杂稀土后,降低了锐钛矿和金红石的晶粒度,增加了内界面,较多的界面提高了电导能力,从而使稀土离子掺杂的薄膜在整个湿度范围内比纯二氧化钛薄膜的阻抗值要小,并且湿敏性能较纯二氧化钛有了改善。

当烧结温度为 400℃ 或 500℃ 时,薄膜主要有锐钛矿和 SnO_2 相组成,烧结温度升高后,晶粒尺寸变大,锐钛矿相比例减少而金红石相比例增大^[14],这使得在较高烧结温度下所有薄膜的湿敏性能较差。相同烧结温度下,0.5wt% La_2O_3 掺杂的薄膜晶粒比 0.2wt% La_2O_3 掺杂的薄膜晶粒小,随着稀土镧离子掺杂量的继续增多,富集在晶界的稀土离子变多,离子富集带来的负面作用强于细化晶粒带来的正面作用,使得 0.8wt% La_2O_3 掺杂的薄膜湿敏性能变差,最终导致了 400℃ 烧结的 0.5wt% La_2O_3 掺杂的薄膜湿敏性能最佳。

由表 2 可以看出,0.2wt% CeO_2 掺杂的薄膜表面粗糙度最大,比较容易吸附水分子,导致了 0.2wt% CeO_2 掺杂的薄膜湿敏性能最好。当试样在空气中烧结时, Ce^{3+} 很容易被氧化成 Ce^{4+} ,与 $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 相比, Ce^{4+} 有较小的离子半径和较强的离子电场强度,比较容易进入到 SnO_2 晶体、锐钛矿和金红石中^[14],增加了晶体缺陷,有利于水分子的吸附和电离,从而导致稀土铈离子掺杂的薄膜湿敏性能要好于稀土镧离子掺杂的薄膜。由于对溶胶向锐钛矿的转变, Ce^{3+} 的抑制作用要比 La^{3+} 的强,可能导致了稀土铈离子掺杂的薄膜湿敏性能最好的出现在 500℃ 而稀土镧离子掺杂的薄膜出现在 400℃。

3 结 论

稀土离子掺杂后,复合薄膜的固有阻抗值降低,较低烧结温度下得到的薄膜的湿敏性能要好于较高烧结温度下得到的薄膜的湿敏性能。稀土掺杂量不宜过高,0.5wt% La_2O_3 掺杂 400℃ 下烧结的薄膜以及 0.2wt% CeO_2 掺杂 500℃ 下烧结的薄膜具有较好的湿敏性能,其中 0.2wt% CeO_2 掺杂 500℃ 下烧结的薄膜的湿敏性能最好。

参考文献:

- [1] 应皆荣,万春荣,姜长印,等. TiO_2 基陶瓷湿敏元件的研究和发展 [J]. 功能材料, 2001, 31(6): 565~ 568, 576
- [2] Chaudhary V A, Mulla I S, Vijayamohan K. Selective Hydrogen Sensing Properties of Surface Functionalized Tin Oxide [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, 223(55): 154~ 160
- [3] Dieguez A, Romano-Rodriguez A, Morante J R, et al. Morphological Analysis of Nanocrystalline SnO_2 for Gas Sensor Applications [J]. Sensors and Actuators B, 1996, 31(1~ 2): 1~ 8
- [4] Racheva T M, Critchlow G W. SnO_2 Thin Films Prepared by Sol-gel Process [J]. Thin Solid Films, 1997, 292: 299~ 302
- [5] Tai W P, Oh J H. Fabrication and Humidity Sensing Properties of Nanostructured TiO_2 - SnO_2 Thin Films [J]. Sensors

- and Actuators B. 2002, 85: 154~ 157.
- [6] Tai W P, Oh J H. Preparation and Humidity Sensing Behaviors of Nanocrystalline $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Bilayered Films [J]. Thin Solid Films 2002, 422: 220~ 224
- [7] Shi Z M, Yu W G, Bayar X in. Study of Crystallization Behavior of Ce^{4+} -modified Titania Gels [J]. Scripta Materialia 2004, 50: 885~ 889
- [8] Shimizu Y, Okada H, Arai H. Application of La_2O_3 - TiO_2 Porous Glass-ceramic System to a Humidity Sensor [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan 1987, 95: 726~ 729
- [9] Stambolova I, Konstantinov K, Vassilev S, et al. Lanthanum Doped SnO_2 and ZnO Thin Films Sensitive to Ethanol and Humidity [J]. Materials Chemistry and Physics 2003, 63: 104~ 108
- [10] Sotter E, Vilanova X, Lobet E, et al. Thick Film Titania Sensors for Detecting Traces of Oxygen [J]. Sensors and Actuators B. 2007, 127: 567.
- [11] Qu W, Meyer J U. A Novel Thick-film Ceramic Humidity Sensor [J]. Sensors and Actuators B. 1997, 40: 175
- [12] Shannon R D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides [J]. Acta Crystallographica Section A. 1976, 32: 751.
- [13] Anderson J H, Parks G A. The Electrical Conductivity of Silica Gel in the Presence of Adsorbed Water [J]. Journal of Physical Chemistry. 1968, 72(10): 3662
- [14] Shi Z M, Yan L. Phase Transformation and Crystal Growth Behaviors of $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ -doped TiO_2 -20wt% SnO_2 Gels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids 2008, 354: 4654~ 4660
- [15] 高濂, 郑珊, 张青红, 等. 纳米氧化钛光催化材料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002

A STUDY ON THE HUMIDITY SENSING PROPERTIES OF RE-DOPED TiO_2 -20wt% SnO_2 FILMS

LU Hongwei¹, SHI Zhiming^{1,2}, LI Hongxia¹

(1. School of Materials Science and Engineering,

Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. Inner Mongolia Technical and Engineering Research Center
of New Materials, Hohhot 010051, China)

Abstract: In this paper, the use of sol-gel method for preparing RE-doping TiO_2 -20wt% SnO_2 films on quartz glass plates is introduced. The films surface is re-printed with comb-like Ag electrode by way of dip-coating. The effects of sintering temperature and RE-doping on humidity sensing properties of films are studied at the measuring frequency of 0.01 kHz. Experimental results show that the assemblies which are sintered at 400 °C and 500 °C appear better humidity sensitivity than those sintered at 600 °C and 700 °C. The humidity sensitivity is improved through RE-doping and the intrinsic impedance is decreased. The impedance of 0.5wt% of La_2O_3 doped film sintered at 400 °C decreases by two orders of magnitude in the humidity range of 45-95 RH%, while the impedance of 0.2wt% of CeO_2 doped film sintered at 500 °C decreases by two orders of magnitude in the humidity range of 25-95 RH%.

Keywords: TiO_2 ; film; rare earth; humidity sensing; ion doping